

Metode Modifikasi Membran Polietersulfon (PES) untuk Meningkatkan Anti-fouling –Mini Review

Modified Polyethersulfone (PES) Membran Methods to Improve Anti-fouling –Mini Review

Enny Nurmalasari^{a*}, Hasnah Ulia^a, Apsari Puspita Aini^a, Agung Kurnia Yahya^a, and Yunita Fahni^b

^aTeknik Kimia Bahan Nabati, Politeknik ATI Padang Jl. Bungo Pasang, Tabing, Padang, 25171, Indonesia

^b Teknik Kimia, Institut Teknologi Sumatera, Jl. Terusan Ryacudu, Way Huwi, Lampung Selatan Lampung, 35365, Indonesia

Artikel histori :

Diterima 3 Mei 2023
Diterima dalam revisi 28 Juni 2023
Diterima 28 Juni 2023
Online 30 Juni 2023

ABSTRAK: Polyethersulfone (PES) adalah bahan yang paling umum dalam berbagai aplikasi medis, pengolahan air karena sifat mekanik dan termal yang sangat baik. Hidrofobisitas Polietersulfon dianggap sebagai salah satu kelemahan utama karena permukaan hidrofobik menyebabkan efek *biofouling* pada membran tinggi sehingga memiliki keterbatasan dalam penggunaan teknologi membran Polietersulfon (PES). Modifikasi membran PES menjadi bahasan yang penting untuk terus dikembangkan agar memperbaiki sifat membran PES. Modifikasi membran fokus pada peningkatan hidrofilitas, selektivitas, dan kestabilan membran yang diharapkan dapat digunakan secara komersial. Modifikasi dilakukan untuk mengubah permukaan membran hidrofobik menjadi membran hidrofilik yang memiliki sifat mekanik yang baik dengan pendekatan pengenalan sifat hidrofilik dan kelompok fungsional ke permukaan membran Polietersulfon. Review ini meliputi ulasan dan pembahasan modifikasi membran PES dengan metode pencampuran, *coating*, dan *grafting*. Secara khusus, penambahan kelompok fungsional untuk Polietersulfon digunakan sebagai metode yang baik untuk memperkenalkan sifat hidrofilik. Penambahan nanomaterial ke permukaan membran Polietersulfon secara pencampuran, *coating*, *grafting*, dan gabungan memberikan pengaruh yang cukup signifikan terhadap peningkatan permukaan membran dan seluruh modifikasi mempengaruhi kekasaran permukaan membran.

Kata Kunci: Membran PES, Modifikasi, *Coating*, *Grafting*, Pencampuran

ABSTRACT: Polyethersulfone (PES) is the most common material in various medical and water treatment applications because of its excellent mechanical and thermal properties. The hydrophobicity of polyethersulfone is considered as one of the main drawbacks because the hydrophobic surface causes a high biofouling effect on the membrane, so it has limitations in using Polietersulfon PES membrane technology. Modification of PES membranes is an important topic to be continuously developed to improve the properties of PES membranes. Membrane modifications focus on increasing the hydrophilicity, selectivity, and stability of membranes that are expected to be used commercially. Modifications were made to change the hydrophobic membrane surface into a hydrophilic membrane with good mechanical properties by introducing hydrophilic properties and functional groups to the polyethersulfone membrane surface. This review includes reviews and discussions on modifying PES membranes by mixing, coating, and grafting methods. In particular, adding functional groups to polyethersulfone is a suitable method for introducing hydrophilic properties. The addition of nanomaterials to the surface of the polyethersulfone membrane by mixing, coating, grafting, and combinations significantly increases the surface of the membrane, and all modifications affect the surface roughness of the membrane.

Keywords: PES Membran, modification, Coating, Grafting, Blending

1. Pendahuluan

Teknologi membran seperti mikrofiltrasi (MF), ultrafiltrasi (UF), nanofiltrasi (NF) dan *reverse osmosis* (RO) menjadi teknologi yang banyak digunakan sebagai desalinasi, pengolahan air payau, makanan, dan produksi farmasi pada beberapa tahun terakhir (Alenazi dkk., 2017). Namun, pemisahan dengan membran memiliki masalah karena dapat menurunkan kinerja membran yaitu pengotoran atau *fouling*.

Fouling membran adalah akumulasi zat pada permukaan membran dan/atau di dalam pori-pori membran yang mengakibatkan penurunan kinerja (Upadhyaya dkk., 2018). Interaksi antara permukaan membran dan komponen larutan berperan penting dalam tingkat *fouling* membran. Strategi yang efektif untuk mengurangi jumlah *fouling* membran adalah dengan meminimalkan interaksi antara permukaan membran dan komponen umpan. Strategi tersebut

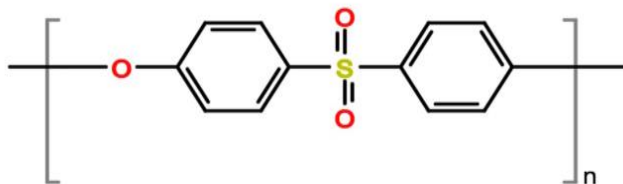
* Corresponding Author: +62823 7757 7989; fax : -
Email: ennynurmalasari@poltekatipdg.ac.id

meggunakan modifikasi permukaan serta gugus fungsional pada membran (Pöhler dkk., 2022). Modifikasi permukaan membran dan modifikasi gugus fungsional berperan penting dalam memberikan sifat baru terhadap membran. Secara umum adanya peningkatan hidrofilitas membran setelah dimodifikasi dapat meningkatkan kemampuan anti-fouling karena sebagian besar permukaan adalah hidrofobik. Beberapa metode modifikasi secara komersial telah dikembangkan seperti: (1) pelapisan (*surface-coating*), (2) pencampuran (*blending*), (3) *Grafting* dan (5) metode gabungan.

Tujuan modifikasi permukaan membran umumnya terbagi dua yaitu: 1) meminimalkan interaksi yang tidak diinginkan (adsorpsi atau adhesi, atau dalam istilah yang lebih umum *fouling* membran) yang mengurangi kinerja seperti yang dijelaskan sebelumnya dan 2) peningkatan selektivitas atau bahkan pembentukan fungsi pemisahan yang baru (Bujoli dan Queffelec, 2015). Dalam review ini akan menjelaskan beberapa modifikasi yang telah komersial digunakan dalam memperbaiki membran Polietersulfone (PES) untuk meningkatkan sifat *anti-fouling*, biokompatibilitas dan fungsi spesifik lainnya. Kemudian, pada artikel ini hanya membahas metode modifikasi yaitu dengan cara Pelapisan (*Coating*), Pencampuran (*Blending*), Pencangkakan atau pengenalan senyawa kimia (*Grafting*), dan metode gabungan.

2. Polietersulfon (PES)

Polietersulfon (PES) adalah salah satu bahan polimer yang banyak digunakan dalam bidang pemisahan menggunakan teknologi membran. Membran berbahan PES menunjukkan stabilitas oksidatif, termal dan hidrolitik serta sifat mekanik yang baik. Selanjutnya, PES memiliki fluks tinggi dan ekonomis dibandingkan dengan bahan membran lainnya (Nurmalasari dkk., 2022). Membran selalu menunjukkan struktur asimetris dan dapat dibuat dengan metode inversi fasa. Struktur akhir membran dipengaruhi oleh komposisi (konsentrasi, pelarut, aditif) dan suhu larutan PES, non-pelarut atau campuran non-pelarut, bak koagulasi atau lingkungan, dan lainnya (Alenazi dkk., 2017). Polietersulfon dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Polietersulfon (PES)(Alenazi dkk., 2017)

PES adalah bahan hidrofobik, dengan energi permukaan yang relatif rendah dan sudut kontak air yang tinggi, dan membran yang terbuat dari bahan tersebut lebih rentan terhadap pengotoran adsorptif. Banyak penelitian telah menyelidiki modifikasi permukaan membran PES untuk membuatnya polar dan kurang hidrofobik sehingga

meningkatkan kegunaan membran PES dalam operasi filtrasi. Penelitian menunjukkan hasil yang baik dengan menggunakan teknik modifikasi permukaan seperti pelapisan, *grafting* serta pencampuran membran PES dengan polimer hidrofilik untuk mendapatkan membran baru dengan sifat permukaan yang lebih hidrofilik (Choudhury dkk., 2018).

3. Modifikasi Membran Polietersulfon (PES)

3.1. Modifikasi membran dengan metode pelapisan (*surface-coating*)

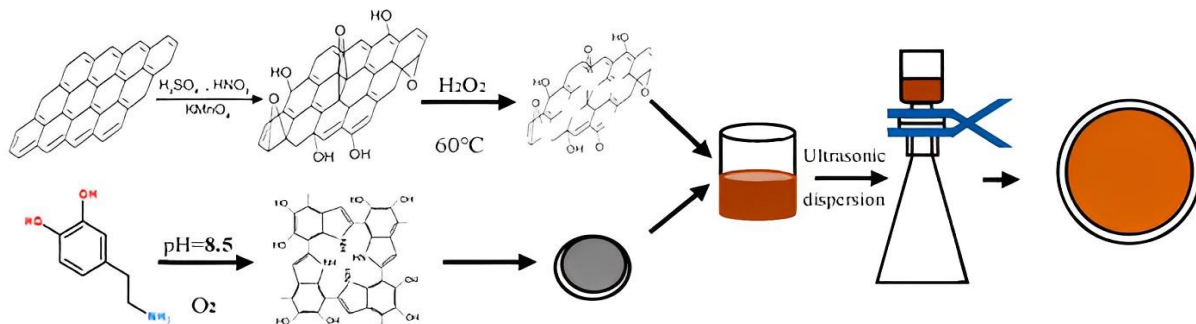
Pelapisan (*coating*) adalah metode di mana bahan pelapis membentuk lapisan tipis yang secara non-kovalen melekat pada substrat. Pelapisan kopolimer amfifilik terutama pada permukaan membran meningkatkan kemampuan hidrofilitas dan anti-fouling pada membran polimer berpori (Choudhury dkk., 2018) Proses *coating* menyebabkan pre-adsorpsi dari bahan *coating* dapat terjadi di permukaan dan di dalam pori-pori. Polidopamin (DPA) dalam larutan alkali dopamin (DA) untuk memodifikasi membran PES (Cheng dkk., 2012). Teknik *coating* menyebabkan terjadinya crosslinking antara membran dan bahan hidrofilik sehingga meningkatkan permeabilitas membran. Teknik pelapisan dapat digunakan dengan mudah dan cara yang efisien meningkatkan anti-fouling membran PES tanpa mengganggu sifat mekaniknya. Proses *coating* dapat diikuti dengan crosslinking antara PVA dan membran PES yang dapat meningkatkan sifat anti-fouling karena hidrofilitas permukaan membran meningkat berdasarkan analisa jumlah pengotor (Kusworo dkk., 2021)

Polivinil alkohol (PVA) digunakan pada permukaan membran PES dengan metode *coating* diikuti dengan perlakuan larutan berair glutaraldehid. Penyebaran rantai PVA di atas permukaan membran hidrofobik menyebabkan penurunan fluks membran karena hidrofilitas permukaan membran meningkat. Modifikasi membran pada ultrafiltrasi berhubungan dengan peningkatan *recovery* jangka panjang karena efektif dalam meningkatkan sifat anti-fouling membran dengan mengurangi deposisi *adsorptive-foulant* (Kusworo dkk., 2020). Namun, salah satu kelemahan utama dari teknik pelapisan adalah bahwa lapisan polimer hidrofilik dan monomer dapat terdegradasi dalam pemakaian yang lama. Kajian material pada *coating* yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 1.

Proses *coating* menggunakan agen pengkelat seperti dietilen triamine asam *pentaacetic* menghasilkan membran ultra-nanofiltrasi yang dapat menghilangkan logam berat hingga 93%-100% dan total padatan tersuspensi/padatan terlarut dari air (Boricha dan Murthy, 2009). Hal yang sama dilakukan dengan menggunakan material yaitu graphen oksida (GO) yang diubah menjadi *holey graphene oxide* (HGO) dengan metode hidrotermal untuk memodifikasi membran PES yang mampu menurunkan *fouling* dari 3.45 menjadi 1.73 (Ding dkk., 2021). Teknik *coating* dengan menggunakan *holey graphene oxide* (HGO) dijelaskan pada Gambar 2.

Tabel 1. Proses *coating* dengan material yang berbeda

Coating Material	Membran	Hasil	Ref.
Poli (sodium 4-stirena sulfonat) (PSS)	PES	Memiliki efek anti- <i>fouling</i> yang lebih baik daripada membran tanpa dimodifikasi	Su dkk., 2012
Polyethylene glycol (PEG)	PES	Pengurangan fluks sekitar 25% lebih sedikit yang disebabkan karena adanya kelompok hidrofilik polietilen glikol (PEG) pada permukaan membran	Mu & Zhao, 2009
Diamond-like carbon films (F-DLC)	PES	Meningkatkan karakteristik antitrombogenik dari permukaan membran dalam sistem hemodialisis yang secara tidak langsung	Prihandana dkk., 2013
Kraft lignin tersulfonasi	PES	kinerja anti- <i>fouling</i> tertinggi pada penambahan 3 lapisan pDAC/lignin bilayer dengan konsentrasi 2% berat larutan polielektrolit	Shamaei dkk., 2020



Gambar 2. Metode *Coating* Pada Membran PES menggunakan *holey graphene oxide* (HGO) (Ding dkk., 2021)

Penelitian terkini mengenai modifikasi membran PES dengan cara *coating* dijelaskan oleh Shoja dkk., (2015) dengan menggunakan kraft lignin tersulfonasi yang bersifat

hidrofilik. Proses modifikasi membran PES dengan proses pelapisan menggunakan *system layer-by-layer* (LbL) untuk mendapatkan bahan polielektrolit dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Modifikasi membran PES dengan *system layer-by-layer* (LbL) Shamaei dkk, (2020)

3.2. Teknik Pencampuran (*Blending*)

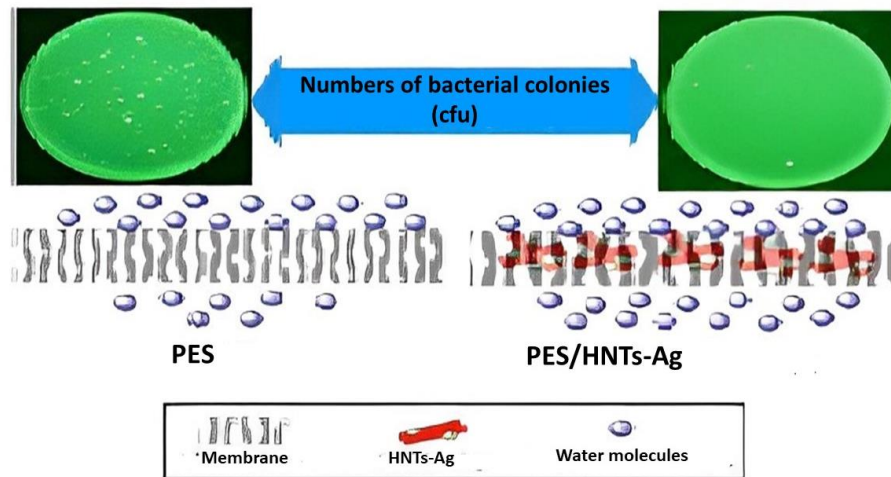
Pencampuran adalah proses *blending* dari kelompok fungsional hidrofilik dengan membran PES. Teknik ini dianggap sebagai salah satu strategi paling mudah untuk meningkatkan hidrofilitas permukaan membran karena mengubah gugus fungsional dari membran PES setelah bahan baru dicampur dengan PES. Selain itu, pencampuran polimer dapat dikategorikan sebagai homogen atau *heterogenous* (Nady dkk., 2011a). Pencampuran polimer memungkinkan membran PES hidrofobik yang memiliki sifat kimia dan sifat mekanik yang tinggi dicampur dengan bahan polimer hidrofilik seperti Polyethylene glykol (PEG), Polivinilpirolidon (PVP), atau (Poli- etilen oksida-b-polypropylene oksida-b -polyethylene oksida, serta material lainnya (Mendez dkk., 2013).

Wang dkk., (2006) melakukan modifikasi membran PES dengan mencampurkan fosfatidilkolin kedelai (SPC). Hasil Spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) dan pengukuran *water contact angle* menunjukkan adanya SPC pada permukaan membran PES. Imobilisasi dan pengaturan kelompok PC pada permukaan membuat membran lebih hidrofilik. Jumlah adsorpsi BSA menurun dari 56,2 g/cm² untuk membran PES tanpa SPC menjadi 2,4 g/cm² untuk membran campuran PES/SPC. Sifat anti-*fouling* membran meningkat secara signifikan dengan peningkatan kandungan SPC, sedangkan nilai fluks menurun secara luar biasa. Selain itu, metode *blending* menghasilkan membran dengan porositas permukaan dan sublapisan yang tinggi serta dihasilkan membran dengan kekuatan mekanik yang lebih tinggi hingga nilai fluks, rejeksi dan anti-*fouling* meningkat (Rahimpour dkk., 2008). Adanya penambahan material baru

pada membran dengan cara *blending* akan menyebabkan perubahan struktur morfologi dan kinerja membran berubah yang akan mengakibatkan perubahan sifat permeabilitas meningkat (Fathanah dan Meilina, 2021).

Hasil yang sama juga diperoleh pencampuran dengan nanopartikel halloysite-chitosan-Ag (HNTs-CS-Ag) sebagai *biofouling* yang efektif pada modifikasi membran PES yang dilakukan oleh Chen dkk., (2013). Membran hasil modifikasi terbukti lebih hidrofilik, dengan nilai fluks 375,6

L/(m².jam) yaitu sekitar 233,0% lebih tinggi daripada membran PES tanpa modifikasi. Selanjutnya, uji antibakteri menunjukkan bahwa membran termodifikasi HNTs-CS-Ag memiliki aktivitas antibakteri yang baik, dan tingkat antibakteri terhadap *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* masing-masing sekitar 94,0% dan 92,6% (Chen dkk., 2013). Hasil modifikasi membran PES dengan HNTs-CS-Ag dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Modifikasi membran PES dengan HNTs-CS-Ag (Chen dkk., 2013)

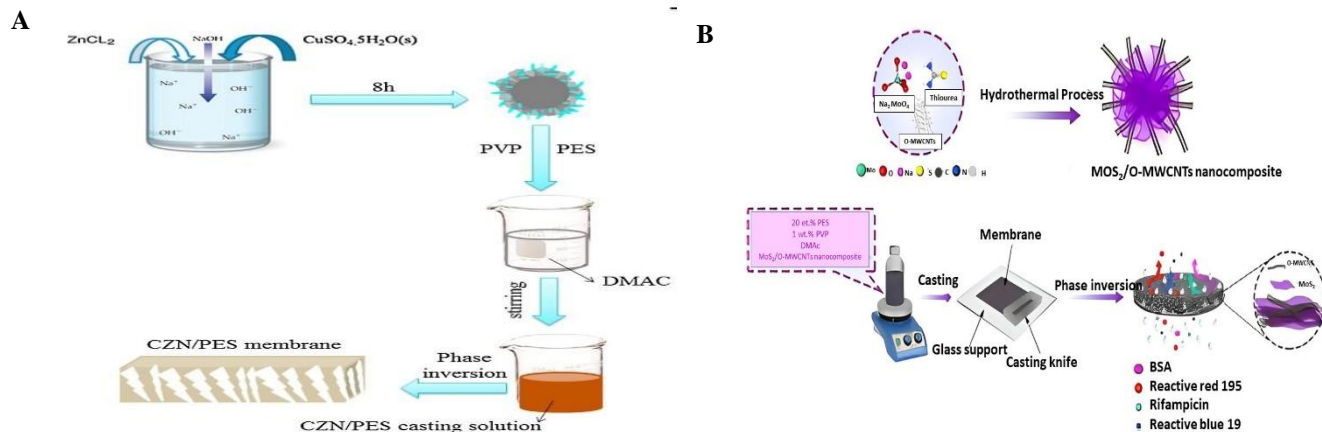
Modifikasi secara *blending* dapat efektif menurunkan kekasaran permukaan membran dan meningkatkan sifat hidrofilitas pada membran PES (Nasrollahi dkk., 2018), selain itu dapat mengubah struktur asimetris dengan pori-pori kecil di lapisan atas, pori-pori besar seperti jari dan rongga makro di sublapisan fabrikasi membran. Perubahan tersebut meningkatkan sifat permeabilitas dan anti-*fouling* pada membran sehingga dapat digunakan untuk menghilangkan polutan (Arefi-Oskoui dkk., 2022). Berbagai material yang digunakan untuk modifikasi membran PES dengan cara *blending* dapat dilihat pada Tabel 2.

Selain nanokomposit, nanopartikel juga digunakan sebagai material untuk modifikasi membran secara *blending*.

(Wang dkk., 2021) melakukan penambahan sejumlah kecil nanopartikel anorganik GO-TiO₂ yang dibuat dengan metode hidrotermal ke dalam membran polimer PES. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa GO-TiO₂ menyebar secara merata dalam membran ultrafiltrasi GO-TiO₂/PES, yang meningkatkan kinerja *anti-fouling* membran. Pada penambahan GO-TiO₂ sebesar 0,6%, fluks air membran mencapai 194,5 (L m⁻² h⁻¹), dan laju rejeksi BSA mencapai 89,4%. Setelah proses filtrasi *recovery* laju fluks membran adalah 90,2% karena sifat anti-*fouling* membran meningkat. Skema Modifikasi Nanokomposit CuO/ZnO (CZN) dan MoS₂/O-MWC NT dapat dilihat pada Gambar 5.

Tabel 2. Material *blending* untuk modifikasi PES

Material Blending	Membran	Hasil	Referensi
Poliamida-imida (PAI)	PES	Menemukan peningkatan hidrofilisitas dengan meningkatnya konsentrasi PAI. Hasil SEM menunjukkan bahwa penambahan PAI menghasilkan membran dengan porositas permukaan dan sublapisan yang tinggi.	Rahimpour dkk., 2008
Titanium dioksida (TiO ₂)	PES	Menunjukkan fluks permeat dan rejeksi zat terlarut memiliki ketergantungan pada konsentrasi dari kedua senyawa TiO ₂ dan EtOH, dan struktur membran PES-TiO ₂ telah berubah dari seperti spons menjadi seperti struktur jari-jari setelah dimodifikasi.	Sotto dkk., 2011
Nanokomposit CuO/ZnO(CZN)	PES	Menunjukkan bahwa penambahan 0.2 wt% dapat efektif menurunkan kekasaran permukaan membran dan meningkatkan sifat hidrofilitas pada membran PES.	Nasrollahi dkk., 2018
Nanokomposit MoS ₂ /O-WCNT	PES	Peningkatan permeabilitas 64,1 L/m ² .h bar pada pengolahan air limbah tekstil, dan penghilangan polutan tinggi 93,5% untuk reaktif biru 19, 97,5% untuk rifampisin, 98,4% untuk reaktif merah 195, dan 99 % BSA, dengan rasio pemulihan fluks meningkat sebesar 60,8%.	Arefi-Oskoui dkk., 2022



Gambar 5. Proses Modifikasi membran PES secara *coating* dengan A. nanokomposit CuO/ZnO (CZN) (Nasrollahi dkk., 2018), B. nanokomposit MoS₂/O-MWCNT (Arefi-Oskoui dkk., 2022)

3.3 Photo Induced Grafting

Grafting adalah metode di mana monomer terikat secara kovalen ke membran. Teknik untuk memulai pencangkakan adalah: (i) kimia, (ii) fotokimia dan/atau melalui radiasi energi tinggi, dan (iii) penggunaan plasma. Teknik

pencangkakan tergantung pada struktur kimia membran dan karakteristik yang diinginkan setelah modifikasi permukaan (Nady dkk., 2011). Secara rinci modifikasi dengan *Photo Induced grafting* dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Photo Induced *grafting*

Metode <i>Grafting</i>	Bahan	Polimer/ Aditif	Induksi	Karakterisasi yang dihasilkan	Referensi
Chemical-induced graft polymerization	PES	nanopartikel TiO ₂	Ozon	Anti- <i>fouling</i> yang baik pada membran UF	Luo dkk. 2005
		asam akrilat	Ozon	Permukaan membran lebih halus dan <i>anti-fouling</i> meningkat.	Ganj dkk., 2019
Irradiation-Induced Graft Polymerization	PES	monomer hidrofilik, N-vinyl-2-pyrrolidinone (NVP), 2-acrylamidoglycolic acid monohydrate (AAG) dan 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AAP) poli (etilena glikol) metakrilat (PEGMA)	Sinar UV	Memiliki ketahanan terhadap <i>fouling</i> lebih baik	Kaeselevdkk., 2001
		monomer fosfobetain		Hidrofilisitas membran meningkat secara signifikan dengan foto <i>grafting</i> UV monomer hidrofilik ke permukaan membran berdasarkan nilai sudut kontak. Kemampuan selektivitas yang lebih baik dibandingkan membran tanpa modifikasi	Susanto dkk., 2007 Eduok dkk. 2022
Plasma-Induced Graft Polymerization	PES	sistem plasma berbasis nitrogen seperti N ₂ , NH ₃ , Ar/NH ₃ , dan O ₂ /NH ₃ ambient air plasma		Sifat <i>anti-fouling</i> membran sangat baik	Kull dkk., 2005, Zhang and Li 2022
				Terjadi perubahan pada morfologi dan topografi membran, yang secara signifikan meningkatkan wettability dan permeabilitas hidrolik membran	Marques dkk. 2021

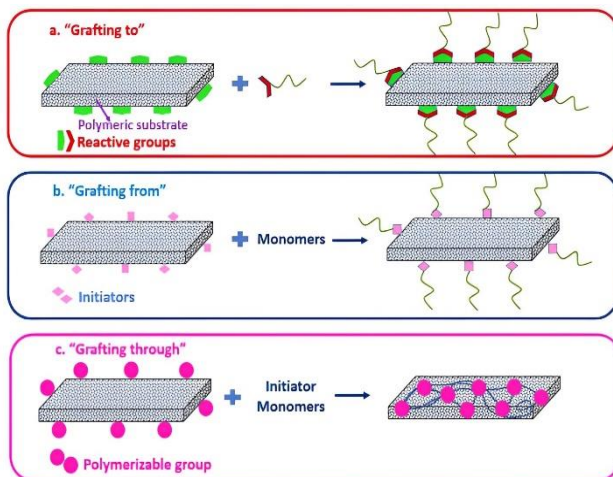
3.3.1 Teknik *Chemical-induced graft polymerization*

Metode *chemical-induced graft polymerization* menggunakan radikal untuk proses polimerisasi terbentuk pada permukaan membran melalui reaksi dengan senyawa kimia. Teknik yang paling sering digunakan untuk mengoksidasi permukaan substrat adalah ozonasi. Ozon bertindak sebagai perkursor yang menyediakan elemen

radikal yang akan memulai proses polimerisasi. Radikal bebas yang diproduksi ditransfer ke substrat untuk memulai polimerisasi dan membentuk graft kopolimer. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa *grafting* inisiasi redoks berhasil diterapkan pada membran ultrafiltrasi PES. Zat pengoksidasi peroksidisulfat dan metabisulfat telah digunakan untuk *grafting* polimerisasi radikal bebas dari

asam metakrilat, polietilen glikolmetakrilat, dan sulfopropilmetakrilat. Teknik *grafting* inisiasi kimia merupakan teknik sederhana dan murah, namun diklaim menghasilkan membran yang kurang sensitif terhadap *fouling* karena adanya *grafting* hidrofilik (Reddy dkk., 2005).

Chemical-induced graft polymerization dapat menyesuaikan karakteristik permukaan yang diinginkan dengan berbagai monomer. Metode ini mengubah permukaan membran dengan menciptakan permukaan membran sesuai dengan fungsi yang diinginkan. (Belfer dkk., 2000). Luo dkk., (2005) melakukan *grafting* kimia menggunakan nanopartikel TiO_2 dengan ukuran kuantum (40 nm atau kurang) dalam struktur kristal dibuat dari hidrolisis terkontrol titanium tetraisopropoksida. Modifikasi hidrofilik membran UF Polietersulfon (PES) dilakukan dengan cara *self-assembly* gugus hidroksil permukaan nanopartikel TiO_2 , gugus sulfon, dan ikatan eter pada struktur Polietersulfon melalui koordinasi dan interaksi ikatan hydrogen. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa komposit membran UF memiliki kinerja pemisahan yang baik dan anti-*fouling* yang baik pada membran UF Polietersulfon. Strategi *grafting* kimia seperti yang diilustrasikan pada Gambar 6.



Gambar 6. *Grafting* Kimia (Suresh dkk., 2021)

Dapat dilihat pada Gambar 6. Ilustrasi a rantai polimer yang terbentuk sebelumnya melekat pada permukaan substrat dengan ikatan kovalen dalam metode *grafting* polimer, tanpa melibatkan reaksi polimerisasi apapun. Pada polimerisasi, monomer secara bertahap memanjang dari bagian utama substrat untuk membentuk rantai samping dengan Panjang yang dapat disesuaikan seperti pada ilustrasi b. *Grafting-through*, seperti pada ilustrasi c, adalah metode lain untuk membuat rantai samping yang dikondisikan dengan baik. Monomer dengan berat molekul lebih rendah sering dikopolimerisasi dengan radikal bebas dengan makromonomer akrilat.

Modifikasi permukaan membran Polisulfon (PSf) melalui *grafting* asam akrilat sebagai monomer hidrofilik dengan polimerisasi graft radikal bebas yang diprakarsai oleh reaksi redoks. Penelitian ini menghasilkan $52,9^\circ$ untuk

sudut kontak, $149 L/m^2$ jam untuk fluks air murni, dan $74,5\%$ untuk rasio pemulihan fluks pada membran yang dimodifikasi. Sedangkan, pada membran tanpa modifikasi diperoleh sekitar $53,2^\circ$ nilai contact angle, $145,3 L/m^2$ jam nilai fluks, dan $74,3\%$ untuk rasio pemulihan fluks. Karakterisasi membran menjelaskan bahwa *grafting* asam akrilat pada permukaan membran, mengakibatkan permukaan membran lebih halus dan anti-*fouling* meningkat (Ganj dkk., 2019).

3.3.2 Teknik Irradiation-Induced Graft Polymerization

Dalam teknik *grafting* polimerisasi, monomer secara bertahap meluas dari situs substrat backbone untuk membentuk rantai samping dengan panjang yang dapat disesuaikan. Monomer akan diinisiasi pada permukaan selama proses *grafting* untuk mempercepat pembentukan lembaran polimer densitas tinggi (Wang dkk., 2020). Teknik *grafting* polimerisasi berguna dalam mengatur ketebalan lapisan karena konsentrasi monomer dapat ditingkatkan dari waktu ke waktu. Namun, sulit untuk mengatur panjang rantai akhir menggunakan pendekatan ini (Madhura dkk., 2018). Metode ini cukup berkembang karena proses yang cepat, reaksi homogen, dan proses inisiasi tanpa aditif, serta tidak bergantung pada suhu dan crosslinking secara langsung. Sumber radiasi yang dapat digunakan adalah sinar UV, foton elektromagnetik (sinar gamma, sinar X), dan partikel bermuatan (berkas electron dan ion)(Nady dkk., 2011).

Radiasi UV dan *grafting* polimerisasi menggunakan UV adalah teknik yang selektif mengubah sifat permukaan membran tanpa mempengaruhi polimer utama. *Grafting* menggunakan UV menyebabkan modifikasi rantai polimer pada permukaan dan di dalam pori-pori. Ketika kromofor pada makromolekul menyerap cahaya, maka satu atau lebih ikatan kimia dapat berdisosiasi menjadi radikal yang dapat bertindak sebagai inisiator untuk proses *grafting*. Radikal yang dihasilkan bereaksi dengan monomer pada permukaan membran untuk membentuk kopolimer. Jika penyerapan cahaya tidak mengarah pada pembentukan situs radikal bebas, elektron dapat dipromosikan dengan penambahan fotosensitizer kemudian mengambil atom hidrogen dari permukaan polimer dasar dan menghasilkan situs radikal yang diperlukan untuk *grafting* (Suresh dkk., 2021). Iradiasi UV dapat mengikat dan memutuskan ikatan polimer, sehingga membentuk gugus fungsi seperti hidroksil, karbonil, atau asam karboksilat pada permukaan (Nady dkk., 2011).

Asadollahi dkk., (2020), dan Eduok dkk., (2022) menggunakan sinar UV pada proses *grafting* dengan melibatkan TiO_2 monomer fosfobetain. Penggunaan sinar UV menyebabkan aksi ikatan silang yang luar biasa pada pemotongan rantai, pepadatan lapisan selektif terlihat setelah durasi iradiasi singkat <90 detik (Asadollahi dkk., 2020). Metode ini membuat membran PES dengan lapisan Zwitterion (PES-PVP-ZW) memiliki ketahanan terhadap *fouling* lebih baik. Hal tersebut karena melibatkan gugus terminal dimetilamino dan dioksafosfonal-2-oksida dalam larutan monomer NVP pada berbagai kondisi paparan UV dalam percobaan yang dilakukan oleh (Eduok dkk., 2022).

Sedangkan pada studi Pieracci dkk., (2000) membran PES yang dimodifikasi memiliki kemampuan selektivitas yang lebih baik dibandingkan membran tanpa modifikasi. Dengan meningkatnya derajat *grafting*, membran menunjukkan keterbasahan permukaan hingga 20% lebih tinggi daripada membran tanpa modifikasi.

Kopolimerisasi fotograf simultan dari poli (etilena glikol) metakrilat (PEGMA) digunakan untuk memodifikasi membran Polietersulfon (PES) dengan batas 50 kg/mol (Susanto dkk., 2007). Sedangkan Rahimpour, (2011) menggunakan fotograf UV untuk monomer hidrofilik pada permukaan atas membran. Asam akrilik (AA) dan 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) sebagai monomer akrilik dan 1,3-phenylenediamine (mPDA) dan ethylene diamine (EDA) sebagai monomer amino digunakan pada konsentrasi yang berbeda. Perkembangan modifikasi secara *grafting* dengan iradiasi UV dilakukan oleh (Ahmadi dkk., 2019) menggunakan glisidil metakrilat- β -siklodekstrin (GMA- β -CD-PES) untuk *grafting* membran Polietersulfon. Hasil penelitian menunjukkan bahwa hidrofilisitas membran meningkat secara signifikan dengan foto *grafting* UV monomer hidrofilik ke permukaan membran berdasarkan nilai sudut kontak. Metode ini menurunkan nilai fluks namun memiliki kemampuan rejeksi yang tinggi.

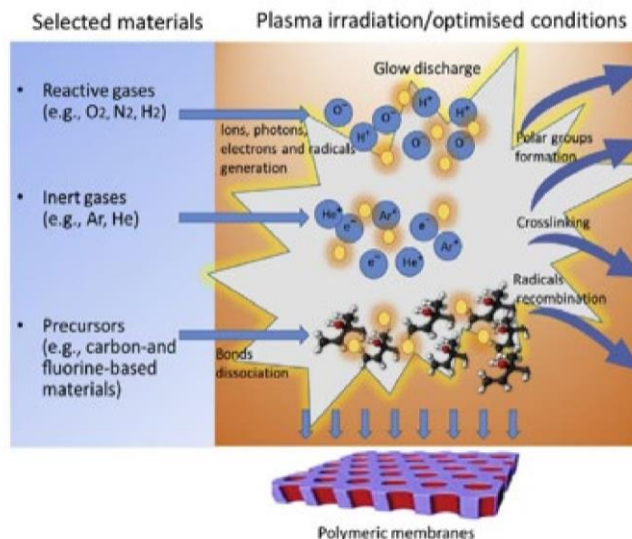
3.3.3 Teknik Plasma-Induced Graft Polymerization

Plasma adalah keadaan materi yang terdiri dari campuran ion, elektron, atom tereksitasi, penyinaran UV dalam ruang hampa, dan radikal bebas (Mohd Hidzir dkk., 2013). Dua proses utama, yaitu, pemutusan polimer dan pembentukan lapisan modifikasi baru pada permukaan membran terjadi ketika plasma berinteraksi dengan membran polimer. Keseimbangan antara proses membran ditentukan oleh jenis gas plasma yang digunakan dan parameter proses yang diterapkan (Nady dkk., 2011). Modifikasi membran yang diinduksi plasma adalah metode cepat yang menghasilkan *grafting* seragam pada permukaan membran dengan menginduksi empat efek dasar: penghilangan, ikatan silang, ablasi, dan perubahan kimia. Perubahan energi permukaan yang disebabkan oleh *grafting* yang diinduksi plasma memiliki efek yang luar biasa pada kemampuan anti-*fouling* membran (Suresh dkk., 2021).

Metode *Plasma-Induced Graft Polymerization* memiliki beberapa parameter dalam setiap prosesnya yang dapat mempengaruhi perubahan seperti, durasi induksi, tekanan, daya, gas pemrosesan, dan sifat permukaan yang diinduksi. Pada umumnya pembentukan plasma dilakukan dengan menggunakan air, gas mulia (Helium (He), Argon (Ar), neon (Ne), tetrafluorometana (CF₄), oksigen (O₂), hidrogen (H₂), karbon dioksida (CO₂), nitrogen (N₂) (Nady dkk., 2011). Proses pembentukan radikan pada membran plasma dapat dilihat pada Gambar 8.

Gambar 8 menjelaskan radikal yang terbentuk dalam membran plasma menyerang ikatan C-C, C-H, dan C-S dalam keadaan plasmatiknya. Radikal berinteraksi dengan gugus fungsi tertentu yang awalnya ada pada permukaan membran (Al-Jumaili dkk., 2018). *Grafting* yang diinduksi plasma dapat dianggap sebagai metode yang ramah

lingkungan karena tidak memerlukan bahan kimia berbahaya. Perubahan yang terjadi selama proses *grafting* adalah pemutusan ikatan kovalen, adsorpsi gugus fungsi permukaan, ikatan silang polimer dan polimerisasi (Pandiyaraj dkk., 2009).



Gambar 8. lustrasi skematik modifikasi plasma membran polimer (Al-Jumaili dkk., 2018)

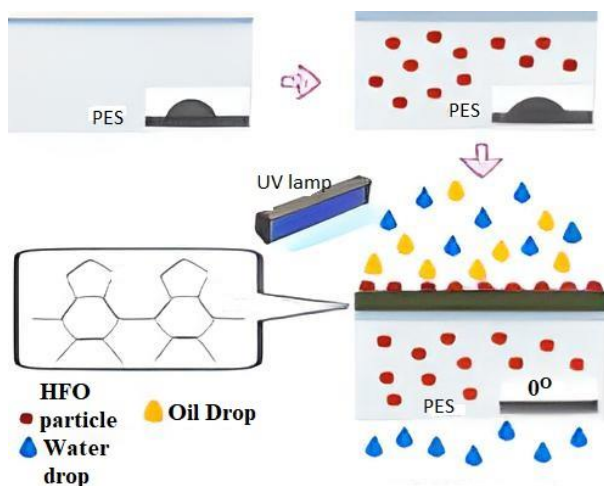
Wavhal dan Fisher (2003) melakukan modifikasi hidrofilik membran Polietersulfon (PES) dengan menggunakan Ar-plasma diikuti dengan kopolimerisasi *grafting* dengan akrilamida (AAm) dalam fase uap. Kemudian (Kull, Steen, and Fisher, 2005), (Zhang dan Li, 2022) menggunakan sistem plasma berbasis nitrogen seperti N₂, NH₃, Ar/NH₃, dan O₂/NH₃ digunakan untuk memodifikasi membran Polietersulfon. Modifikasi dengan plasma mengakibatkan sifat *anti-fouling* membran sangat baik. Membran yang telah dimodifikasi digunakan untuk pemisahan bovine serum albumin (BSA) dengan Fluks air meningkat dari 30 menjadi 93,6 L/(m²·h) (Zhang dan Li, 2022). Perubahan signifikan pada tensile strength pada membran yang dimodifikasi dengan *grafting* AAm menghasilkan permukaan membran kurang rentan terhadap adsorpsi protein BSA (Wavhal dan Fisher, 2003).

Lain halnya dengan penggunaan plasma CO₂ pada modifikasi membran PES dengan teknik *Plasma-Induced Graft Polymerization*. Waktu paparan selama 12 menit dengan peningkatan substansial dalam karakteristik pembasahan membran. Hasil analisa menunjukkan bahwa terjadi penurunan nilai contact angle dari 80° menjadi 22°. selain itu, modifikasi ini memudahkan untuk dilakukan backwash (Pal dkk., 2008). Hal yang berbeda juga dilakukan oleh (Marques dkk., 2021) menggunakan ambient air plasma pada membran PES. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terjadi perubahan pada morfologi dan topografi membran, yang secara signifikan meningkatkan wettability dan permeabilitas hidrolis membran. Metode ini memberikan pengaruh reversibilitas yang baik ditunjukkan dari keadaan

permukaan membran sebelum digunakan dan setelah digunakan secara berulang memiliki keadaan yang sama.

3.4 Metode Gabungan

Keterbatasan membran hasil modifikasi membuat para peneliti terus melakukan pengembangan modifikasi untuk menghasilkan membran yang diinginkan. (Li dkk., 2014) telah melakukan modifikasi permukaan membran ultrafiltrasi PES komersial dengan menggunakan polydopamine dengan cara *coating* dan selanjutnya *grafting* menggunakan poly (ethylene glycol) untuk meminimalkan *fouling*. Studi *fouling* telah dilakukan dengan menggunakan foulant model BSA. Hasil SEM mengungkapkan bahwa ukuran pori dari membran yang dimodifikasi telah berkurang. Hasil yang sama didapatkan oleh (Kusworo dkk., 2017). Kusworo dkk., (2021) melakukan Modifikasi dengan menggabungkan penyinaran UV, suhu *annealing*, dan waktu *annealing*. Hasil SEM menunjukkan struktur asimetris dan seperti jari, dan gambar permukaan menunjukkan tidak ada rongga yang dapat diamati. Analisis stabilitas menunjukkan bahwa membran yang dimodifikasi memiliki stabilitas mekanik yang baik dan stabilitas kimia yang lebih baik.



Gambar 9. Iradiasi UV dan nano TiO₂ (Abdi dkk., 2021)

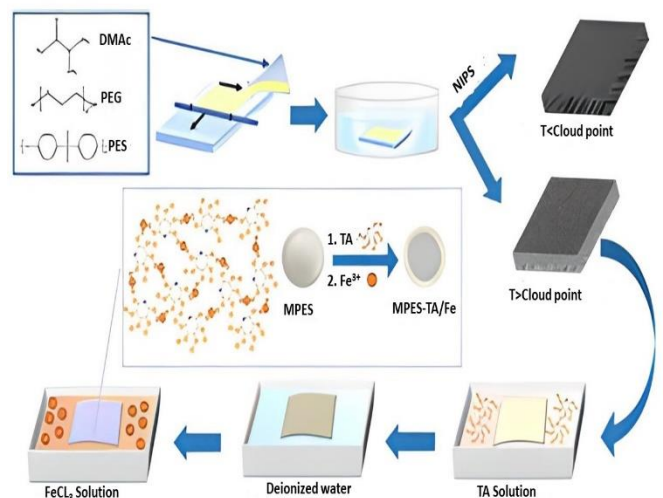
Modifikasi secara gabungan juga melibatkan iradiasi UV dan senyawa nanopartikel seperti yang dilakukan Kusworo dkk., (2018). Pada studi tersebut dilakukan kombinasi penyinaran sinar UV, perendaman dalam campuran etanol-aseton, dan perlakuan kombinasi anil termal yang menunjukkan kinerja terbaik pada modifikasi membran nano-hibrida Polietersulfon (PES). PES yang mengandung nano TiO₂ digunakan untuk memisahkan CO₂/CH₄ yang penting dalam proses produksi bahan bakar gas berbasis metana. Hasil percobaan menunjukkan bahwa nano-hybrid PES-nano TiO₂ dengan pembebanan nanopartikel 0,5wt-% menunjukkan kinerja terbaik dalam hal permeabilitas gas.

Abdi dkk., (2021) juga melakukan 3 kombinasi modifikasi yaitu menggunakan *hydrous ferric oxide* (HFO), larutan dopamin dan iradiasi UV. Partikel HFO digunakan dalam modifikasi untuk menghasilkan membran super-hidrofilik. Dalam modifikasi yang dilakukan akan

melibatkan modifikasi matriks, modifikasi permukaan dengan adanya larutan dopamin dan iradiasi sinar UV, dan modifikasi simultan permukaan dan matriks membran. Ilustrasi percobaan dapat dilihat pada Gambar 9.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa membran PES yang dihasilkan memiliki sifat super-hidrofilisasi sehingga nilai fluksnya tinggi walaupun porositasnya rendah. Hal tersebut menjelaskan bahwa nilai *fouling* rendah sehingga dapat digunakan pada pemisahan minyak dan air (Abdi dkk., 2021). Selanjutnya Ratman dkk., (2020) menggunakan kombinasi tiga langkah modifikasi terdiri dari penggabungan partikel nano ZnO, iradiasi UV, dan lapisan permukaan PVA. Kemudian, hal serupa dilakukan (Kusworo dkk., 2021) dengan menggunakan UV irradiation and crosslinking *polyvinyl alcohol* untuk modifikasi membran PES. Gabungan modifikasi yang dilakukan memiliki fungsi dan pengaruh tersendiri terhadap membran PES. Namun, Kombinasi ketiganya dapat meningkatkan hidrofilitas membran sehingga nilai fluks meningkat, kemudian selektifitas membran menjadi lebih baik yang berpengaruh terhadap nilai rejeksi yang meningkat.

Selanjutnya, Gao dkk., (2021) melakukan modifikasi pelapisan logam-polifenol (MPNs) dibentuk pada permukaan membran yang dikombinasikan dengan metode pemisahan fase terinduksi termal terbalik (RTIPS) melalui metode perakitan lapis demi lapis (LBL). Skema proses modifikasi dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Proses preparasi membran modifikasi MPES-TA/Fe(Gao dkk., 2021)

Pada studi tersebut MPNs dihasilkan oleh reaksi koordinasi antara Fe³⁺ dan asam tanat (TA), yang dipengaruhi oleh konsentrasi Fe³⁺ dan waktu reaksi. Hasil penelitian menunjukkan lapisan MPN memberi membran PES dengan hidrofilisitas yang lebih baik(Gao dkk., 2021).

4. Evaluasi dan Perspektif

Dalam beberapa dekade terakhir, modifikasi membran PES telah dilakukan secara intensif melalui berbagai pendekatan untuk meningkatkan sifat anti-*fouling* membran. Modifikasi dilakukan harus memperhatikan pertimbangan tertentu untuk meningkatkan properti dari membran seperti kinerja

pemisahan fungsional, kompatibilitas, permeabilitas, dan selektifitas (Kusworo dkk., 2021). Kemudian, pengembangan modifikasi yang dilakukan harus mampu digunakan dalam produksi komersial. Hingga saat ini, telah banyak cara atau langkah yang dilakukan untuk modifikasi membran PES. Modifikasi yang dilakukan hampir semua berdasarkan pada premis bahwa bahan yang akan digunakan untuk modifikasi membran PES adalah bahan yang akan memberikan pengaruh untuk meningkatkan hidrofilitas, biokompatibilitas, selektifitas, dan permeabilitas. Namun, bahan yang masih mampu menyerap zat terlarut juga masih digunakan terutama molekul amfifilik dan molekul bermuatan (Nady dkk., 2011).

Modifikasi membran telah banyak dilakukan hingga saat ini, namun secara umum terdapat tiga pendekatan yang sering digunakan yaitu *coating*, pencampuran, dan *grafting*. Membran komersial sering menggunakan prosedur modifikasi massal pada titik sintesis, dan stabilitas membrannya bagus. Pencampuran sejauh ini merupakan metode yang paling sederhana tetapi memiliki penerapan yang terbatas karena keterbatasan campuran polimer hidrofobik dan hidrofilik. Membran PES komersial sering dibuat dengan metode pencampuran melalui teknik kering-basah berdasarkan pemisahan fase cair-cair. Ketika membran yang ada ingin diperbaiki, modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan metode *coating*, *grafting*, dan metode lainnya. Hasil yang baik dilaporkan dari berbagai penelitian; namun demikian, stabilitas jangka panjang masih harus terus dikembangkan.

Modifikasi membran PES generasi berikutnya akan bergerak menuju metode modifikasi yang mudah, yang dapat digunakan untuk memodifikasi tidak hanya membran *flat sheet*, tetapi juga membran *hallow fiber*. Kemudian

modifikasi membran mengarah pada modifikasi biomolekul dan gugus fungsi, yang dapat memberikan fungsi lanjutan pada membran. Inovasi akan mengarah pada desain sistem membran sistem yang lebih kompleks, seperti penggabungan membran dengan proses biokatalitik (Alenazi dkk., 2017). Perbandingan keseluruhan antara metode modifikasi permukaan yang berbeda disajikan pada Tabel 4, yang merupakan interpretasi kami dari hasil yang disajikan dalam literatur. Berdasarkan Tabel 4 metode yang memiliki kelebihan paling banyak adalah dengan metode *blending*, terutama dari segi *simplicity/versatility*. Perlu diketahui bahwa tidak selalu mudah untuk menginterpretasikan dan membandingkan hasil, karena banyak parameter dapat mempengaruhi secara bersamaan oleh satu metode modifikasi, dalam hal ini kami hanya mencoba memberikan gambaran secara umum.

Kombinasi dari dua atau tiga teknik modifikasi sangat sulit dilakukan karena kendala dalam hal efektivitas biaya dan cemaran lingkungan. Namun dapat menyebabkan membran multi-fungsi yang sangat menarik untuk 'membran masa depan. Membran direkayasa bukan hanya memiliki fluks yang baik namun juga harus memiliki selektivitas yang baik pula. Serta modifikasi yang dilakukan harus meningkatkan stabilitas kinerja membran untuk pemakaian jangka Panjang. Selanjutnya, sifat membran diharapkan dapat disesuaikan untuk aplikasi spesifik melalui metode yang dibahas, meskipun masih perlu dikembangkan lebih lanjut sedemikian rupa sehingga memungkinkan kontrol modifikasi yang lebih baik dan lebih ramah lingkungan. Hasil review untuk semua metode yang dibahas dalam artikel ini, menemukan bahwa modifikasi seluruhnya dapat mempengaruhi kehalusan/kekasaran membran.

Tabel 4. Intrepetasi seluruh literatur

No	Metode Modifikasi	Fluks setelah modifikasi	<i>Simplicity/versatility</i>	<i>Reproducibility</i>	<i>Environmental aspects</i>	<i>Cost effectiveness</i>
1	<i>Coating</i>	+	++	++	++	++
2	<i>Blending</i>	+	+++	++	++	++
3	<i>Grafting</i>					
	Teknik <i>Grafting</i> Kimia	++	++	++	+	++
	Teknik Irradiation-Induced Graft Polymerization	++	+	+	+	+
	Teknik Plasma-Induced Graft Polymerization	++	+	+	++	+
4.	Combined Methods	+	+	++	+	+

Keterangan: + Cukup, ++ Baik, +++ Sangat Baik

5. Kesimpulan

Modifikasi membran PES saat ini telah banyak dilakukan sebagai usaha untuk meningkatkan kinerja membran, permeabilitas, selektifitas, dan stabilitas. Dari evaluasi yang dilakukan modifikasi membran PES yang dapat digunakan untuk mengurangi efek biofouling adalah dengan memperkenalkan kelompok fungsioanl hidrofilik kepada PES yang memiliki sifat hidrofobik. Modifikasi ini dianggap menjadi salah satu pilihan untuk meningkatkan hidrofilitas dari PES tanpa mempengaruhi sifat mekanik dan

termal membran PES. Metode yang paling banyak digunakan yaitu pencampuran, pelapisan, dan *grafting*. Kemudian, seluruh metode modifikasi mempengaruhi kekasaran permukaan membran. Kedepan, nanomaterial memiliki potensi dalam modifikasi membran untuk meingkatkan selektifitas, permeabilitas, dan stabilitas kinerja membran.

Daftar Pustaka

- Abdi, S., Nasiri, M., Yuan, S., Zhu, J., & Van der Bruggen, B. (2021). Fabrication of PES-based super-hydrophilic ultrafiltration membranes by combining hydrous ferric oxide particles and UV irradiation. *Separation and Purification Technology*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118132>
- Ahmadi, H., Javanbakht, M., Akbari-adergani, B., & Shabaniyan, M. (2019). Photo-grafting of β -cyclodextrin onto the polyethersulfone microfiltration-membrane: Fast surface hydrophilicity improvement and continuous phthalate ester removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(24). <https://doi.org/10.1002/app.47632>
- Alenazi, N. A., Hussein, M. A., Alamry, K. A., & Asiri, A. M. (2017). Modified polyether-sulfone membrane: a mini review) Modified polyether-sulfone membrane: a mini review, *Designed Monomers and Polymers*, 20(1).
- Al-Jumaili, A., Alancherry, S., Grant, D., Kumar, A., Bazaka, K., & Jacob, M. V. (2018). Plasma Treatment of Polymeric Membranes. In *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials: Applications in Composites, Nanostructured Materials, and Biomedical Fields*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813152-7.00008-1>
- Arefi-Oskoui, S., Khataee, A., Jabbarvand Behrouz, S., Vatanpour, V., Haddadi Gharamaleki, S., Orooji, Y., & Safarpour, M. (2022). Development of MoS₂/O-MWCNTs/PES blended membrane for efficient removal of dyes, antibiotic, and protein. *Separation and Purification Technology*, 280. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119822>
- Asadollahi, M., Bastani, D., Mousavi, S. A., Heydari, H., & Mousavi, D. V. (2020). Improvement of performance and fouling resistance of polyamide reverse osmosis membranes using acrylamide and TiO₂ nanoparticles under UV irradiation for water desalination. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(11). <https://doi.org/10.1002/app.48461>
- Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y., & Kedem, O. (2000). Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science*, 172(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00316-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00316-1)
- Boricha, A. G., & Murthy, Z. V. P. (2009). Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent. *Separation and Purification Technology*, 65(3). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.047>
- Bujoli, B., & Queffelec, C. (2015). Fine-Tuning the Functionality of Inorganic Surfaces Using Phosphonate Chemistry. In *Tailored Organic-Inorganic Materials*. <https://doi.org/10.1002/9781118792223.ch7>
- Chen, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Liu, J., & Song, C. (2013). Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.015>
- Cheng, C., Li, S., Zhao, W., Wei, Q., Nie, S., Sun, S., & Zhao, C. (2012). The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. *Journal of Membrane Science*, 417–418. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.045>
- Choudhury, R. R., Gohil, J. M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2018). Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 6, Issue 2). <https://doi.org/10.1039/c7ta08627j>
- Ding, A., Ren, Z., Zhang, Y., Ma, J., Bai, L., Wang, B., & Cheng, X. (2021). Evaluations of holey graphene oxide modified ultrafiltration membrane and the performance for water purification. *Chemosphere*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131459>
- Eduok, U., Camara, H., Abdelrasoul, A., & Shoker, A. (2022). Influence of UV-irradiation intensity and exposure duration on the hemobiocompatibility enhancement of a novel synthesized phosphobetaine zwitterions polyethersulfone clinical hemodialysis membranes. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 110(3). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34936>
- Fathanah, U., & Meilina, H. (2021). Karakterisasi dan Kinerja Membran Polyethersulfone Termodifikasi Aditif Anorganik secara Blending Polimer. *Jurnal Serambi Engineering*, 6(4). <https://doi.org/10.32672/jse.v6i4.3515>
- Ganj, M., Asadollahi, M., Mousavi, S. A., Bastani, D., & Aghaeifard, F. (2019). Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes by free radical graft polymerization of acrylic acid using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*, 26(9). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1832-3>
- Gao, C., Chen, H., Liu, S., Xing, Y., Ji, S., Chen, J., Chen, J., Zou, P., & Cai, J. (2021). Preparing hydrophilic and antifouling polyethersulfone membrane with metal-polyphenol networks based on reverse thermally induced phase separation method. *Surfaces and Interfaces*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101301>
- Kull, K. R., Steen, M. L., & Fisher, E. R. (2005). Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes. *Journal of Membrane Science*, 246(2). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.019>
- Kusworo, T. D., Aryanti, N., Nurmalasari, E., & Utomo, D. P. (2020). Surface modification of PES-nano ZnO membrane for enhanced performance in rubber wastewater treatment. *AIP Conference Proceedings*, 2197. <https://doi.org/10.1063/1.5140924>
- Kusworo, T. D., Aryanti, N., Utomo, D. P., & Nurmalasari, E. (2021). Performance evaluation of PES-ZnO

- nanohybrid using a combination of UV irradiation and cross-linking for wastewater treatment of the rubber industry to clean water. *Journal of Membrane Science and Research*, 7(1). <https://doi.org/10.22079/JMSR.2020.120490.1334>
- Kusworo, T. D., Ismail, A. F., Aryanti, N., Widayat, W., Qudratun, Q., & Utomo, D. P. (2017). Enhanced Anti-Fouling Behavior And Performances Of Nano Hybrid Pes-Sio2 And Pes-Zno Membranes For Produced Water Treatment. *Jurnal Teknologi*. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.10692>
- Li, F., Meng, J., Ye, J., Yang, B., Tian, Q., & Deng, C. (2014). Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. *Desalination*, 344. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.011>
- Luo, M. L., Zhao, J. Q., Tang, W., & Pu, C. S. (2005). Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 249(1–4), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.054>
- Madhura, L., Kanchi, S., Sabela, M. I., Singh, S., Bisetty, K., & Inamuddin. (2018). Membrane technology for water purification. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 16, Issue 2). <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0699-y>
- Marques, I. R., Silveira, C., Leite, M. J. L., Piacentini, A. M., Binder, C., Dotto, M. E. R., Ambrosi, A., Di Luccio, M., & da Costa, C. (2021). Simple approach for the plasma treatment of polymeric membranes and investigation of the aging effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(24). <https://doi.org/10.1002/app.50558>
- Mendez, L., Mahdy, A., Timmers, R. A., Ballesteros, M., & González-Fernández, C. (2013). Enhancing methane production of *Chlorella vulgaris* via thermochemical pretreatments. *Bioresource Technology*, 149, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.136>
- Mohd Hidzir, N., Hill, D. J. T., Taran, E., Martin, D., & Grøndahl, L. (2013). Argon plasma treatment-induced grafting of acrylic acid onto expanded poly(tetrafluoroethylene) membranes. *Polymer*, 54(24). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.003>
- Mu, L. J., & Zhao, W. Z. (2009). Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranes via a thermal-induced surface crosslinking approach. *Applied Surface Science*, 255(16). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.081>
- Nady, N., Franssen, M. C. R., Zuilhof, H., Eldin, M. S. M., Boom, R., & Schroën, K. (2011a). Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination*, 275(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.010>
- Nady, N., Franssen, M. C. R., Zuilhof, H., Eldin, M. S. M., Boom, R., & Schroën, K. (2011b). Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination*, 275(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.010>
- Nasrollahi, N., Vatanpour, V., Aber, S., & Mahmoodi, N. M. (2018). Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties. *Separation and Purification Technology*, 192. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.034>
- Nurmalasari, E., Kusworo, T. D., & Khairati, M. (2022). Rubber Industry Wastewater Treatment using A Combination of Ozonation and Modified PES-Nano ZnO Membranes. 9(3), 134–141.
- Pal, S., Ghatak, S. K., De, S., & DasGupta, S. (2008). Characterization of CO₂ plasma treated polymeric membranes and quantification of flux enhancement. *Journal of Membrane Science*, 323(1). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.058>
- Pandiyaraj, K. N., Selvarajan, V., Deshmukh, R. R., & Gao, C. (2009). Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. *Applied Surface Science*, 255(7). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.090>
- Pieracci, J., Wood, D. W., Crivello, J. V., & Belfort, G. (2000). UV-assisted graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone onto poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes: Comparison of dip versus immersion modification techniques. *Chemistry of Materials*, 12(8). <https://doi.org/10.1021/cm9907864>
- Pöhler, T., Mautner, A., Aguilar-Sanchez, A., Hansmann, B., Kunnari, V., Grönroos, A., Rissanen, V., Siqueira, G., Mathew, A. P., & Tammelin, T. (2022). Pilot-scale modification of polyethersulfone membrane with a size and charge selective nanocellulose layer. *Separation and Purification Technology*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120341>
- Prihandana, G. S., Sanada, I., Ito, H., Noborisaka, M., Kanno, Y., Suzuki, T., & Miki, N. (2013). Antithrombogenicity of fluorinated diamond-like carbon films coated nano porous polyethersulfone (PES) membrane. *Materials*, 6(10). <https://doi.org/10.3390/ma6104309>
- Rahimpour, A. (2011). UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties. *Desalination*, 265(1–3). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.037>
- Rahimpour, A., Madaeni, S. S., & Mehdipour-Ataei, S. (2008). Synthesis of a novel poly(amide-imide) (PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes. *Journal of Membrane Science*, 311(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.038>
- Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Taheri, A. H., & Mansourpanah, Y. (2008). Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of

- polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 313(1–2), 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.075>
- Ratman, I., Kusworo, T. D., Utomo, D. P., Azizah, D. A., & Ayodyasena, W. A. (2020). Petroleum Refinery Wastewater Treatment using Three Steps Modified Nanohybrid Membrane Coupled with Ozonation as Integrated Pre-treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103978>
- Reddy, A. V. R., Trivedi, J. J., Devmurari, C. V., Mohan, D. J., Singh, P., Rao, A. P., Joshi, S. V., & Ghosh, P. K. (2005). Fouling resistant membranes in desalination and water recovery. *Desalination*, 183(1–3). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.027>
- Shamaei, L., Khorshidi, B., Islam, M. A., & Sadrzadeh, M. (2020). Industrial waste lignin as an antifouling coating for the treatment of oily wastewater: Creating wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120304>
- Shoja, M., Shamel, K., Ahmad, M. B., & Kalantari, K. (2015). Preparation, characterization and antibacterial properties of polycaprolactone/ZnO microcomposites. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10(1), 169–178.
- Sotto, A., Boromand, A., Balta, S., Kim, J., & Van Der Bruggen, B. (2011). Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: Antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 21(28). <https://doi.org/10.1039/c1jm11040c>
- Suresh, D., Goh, P. S., Ismail, A. F., & Hilal, N. (2021). Surface design of liquid separation membrane through graft polymerization: A state of the art review. *Membranes*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/membranes11110832>
- Susanto, H., Balakrishnan, M., & Ulbricht, M. (2007). Via surface functionalization by photograft copolymerization to low-fouling polyethersulfone-based ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.013>
- Upadhyaya, L., Qian, X., & Ranil Wickramasinghe, S. (2018). Chemical modification of membrane surface — overview. In *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 20). <https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.01.002>
- Wang, S., Wang, Z., Li, J., Li, L., & Hu, W. (2020). Surface-grafting polymers: From chemistry to organic electronics. In *Materials Chemistry Frontiers* (Vol. 4, Issue 3). <https://doi.org/10.1039/c9qm00450e>
- Wang, W., Shi, Y. P., Zhang, P., Zhang, Z. C., & Xu, X. (2021). Fabrication of an antifouling GO-TiO₂/PES ultrafiltration membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(39). <https://doi.org/10.1002/app.51165>
- Wang, Y. Q., Wang, T., Su, Y. L., Peng, F. B., Wu, H., & Jiang, Z. Y. (2006). Protein-adsorption-resistance and permeation property of polyethersulfone and soybean phosphatidylcholine blend ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 270(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.044>
- Wavhal, D. S., & Fisher, E. R. (2003). Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling. *Langmuir*, 19(1). <https://doi.org/10.1021/la020653o>
- Zhang, P., & Li, R. (2022). Preparation and performance of acrylic acid grafted PES ultrafiltration membrane via plasma surface activation. *High Performance Polymers*, 34(10). <https://doi.org/10.1177/09540083221104391>